

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record.

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

---

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**CERTIFICATE OF MAILING**

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the: Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Pamela Shirling  
Type or print name

*Pamela Shirling*  
Signature

October 8, 2002  
Date

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF  
STEPHAN GUTMANN  
APPLICATION NO: 10/039,706  
FILED: November 9, 2001  
FOR: SOLVATES OF PYMETROZINE

Confirmation No. 5651  
Examining Attorney: Balasubramanian, V.  
Art Unit: 1624

Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

**CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC §119**

Sir:

Applicant in the above-identified application hereby claims priority under the International Convention of Application No. CH 905/99, filed on May 12, 1999, and Application No. CH 1606/99, filed on September 3, 1999. These applications are acknowledged in the Declaration of the instant case.

The certified copies of said applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

USPTO Customer No. 26748  
Syngenta Crop Protection, Inc.  
Patent and Trademark Dept.  
410 Swing Road  
Greensboro, NC 27409  
(336) 632-7895

*Rose M. Allen*  
Rose M. Allen  
Attorney for Applicant  
Reg. No. 35,424

Date: October 8, 2002



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT  
CONFÉDÉRATION SUISSE  
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

RECEIVED

OCT 15 2002

TECH CENTER 1600/2900

### Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

### Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

### Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 24. März 2000

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum  
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle  
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren  
Administration des brevets  
Amministrazione dei brevetti

Rolf Hofstetter



---

**Patentgesuch Nr. 1999 1606/99**

**HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)**

**Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang  
des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.**

**Titel:**  
Neue Insektizide.

**Patentbewerber:**  
Novartis AG  
Schwarzwaldallee 215  
4058 Basel

**Anmeldedatum:** 03.09.1999

**Voraussichtliche Klassen:** A01N, C07D

Neue Insektizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, insektizid wirksame Solvate von Pymetrozine, Verfahren zu ihrer Herstellung, Mittel, die diese Verbindungen enthalten, Verfahren zur Herstellung dieser Mittel sowie ihre Verwendung zum Bekämpfen von tierischen Schädlingen, besonders von Insekten und Vertretern der Ordnung Akarina, vor allem in Nutzpflanzenkulturen.

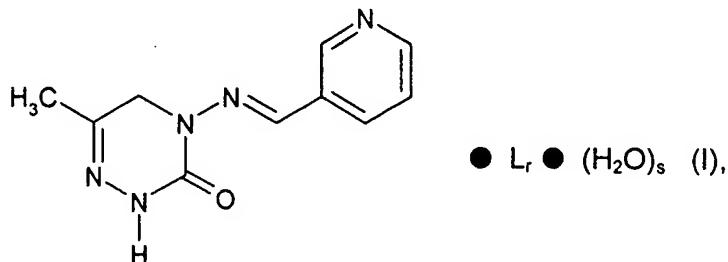
Verschiedene Solvate, beispielsweise Hydrate, einer chemischen Verbindung können sehr unterschiedliche physikalische Eigenschaften aufweisen, die zu unvorhersehbaren Problemen bei der technischen Herstellung und Verarbeitung dieser Verbindungen führen können. Die Eigenschaften solcher Solvate haben häufig einen entscheidenden Einfluß auf die Abtrennbarkeit (Filtration), Rührbarkeit (Kristallvolumen), Oberflächenaktivität (Schäumen), Trocknungsgeschwindigkeit, Löslichkeit, Qualität, Formulierbarkeit und Lagerstabilität (z.B. Hygroskopie) von z.B. pestizid wirksamen Verbindungen. Zum Beispiel können die Mahl- und Formulierungseigenschaften sowie die Handhabbarkeit solcher pestizider Mischungen in Abhängigkeit von der jeweiligen Solvatisierung völlig verschieden sein. Da in den verschiedenen Synthesestufen eines Herstellungsprozesses unterschiedliche physikalische Eigenschaften der jeweiligen Syntheseprodukte von Bedeutung sind, ist es besonders vorteilhaft, die für die jeweilige Synthesestufe optimal geeignete Solvatationsform zu finden.

Pymetrozine ist beispielsweise aus US-P-4931439 bekannt, wo in Beispiel P3 die Herstellung beschrieben ist. Diesem Beispiel lässt sich jedoch entnehmen, dass kein mit Ethanol, Diethylether oder Wasser solvatisiertes Produkt erhalten wurde, obwohl das Produkt im Verlauf der Herstellung mit Ethanol, Diethylether und Wasser in Berührung gekommen war. Das Verbindung wurde am Schluss des Herstellungsvorganges getrocknet und in den Formulierungsbeispielen als im wesentlichen wasser- und lösungsmittelfreies Produkt eingesetzt. Zur gezielten Herstellung bestimmter Solvate entscheidende physikalische Parameter wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Druck sind in der erwähnten Patentschrift nirgends angegeben.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Solvate, vor allem Hydrate, und Salze solcher Solvate von Pymetrozine bereitzustellen, deren Eigenschaften die eingangs erwähn-

ten Vorteile, vor allem beim Herstellen und Handhaben von pestiziden Mischungen, besonders Granulaten, zeigen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der Formel



worin

r und s unabhängig voneinander einen beliebigen Wert zwischen 0,00 und 12,00 bedeuten; und

L für Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, t-Butanol, Cyclohexanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, Ethylenglycol, Glycerin, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Milchsäureethylester, Butyrolacton, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Octyl-2-pyrrolidon, N-Decyl-2-pyrrolidon, Aceton, Butanon, Methylisobutylketon, Methylpropylketon, Acetophenon, Cyclohexanon, Methylenchlorid, Trichlormethan, Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan, Methyl-tert.-Butylether, Ethanolamin, Pyridin, Chlorbenzol, Toluol, Xylool oder Tetramethylharnstoff steht;

mit der Massgabe, dass r und s nicht gleichzeitig 0 sind;

jeweils in freier Form oder in Salzform, und ihre Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform; ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, ihrer Salze und ihrer Tautomeren; Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen und ihren Tautomeren ausgewählt ist; und ein Verfahren zur Herstellung dieser Solvate und gegebenenfalls ihrer Salze, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und deren Verwendung.

Nachstehend wird zwischen der Verbindung der Formel (I) oder deren Salzen, worin r und s nicht gleichzeitig 0 sind, und Pymetrozine, das die solvatfreie Verbindung (worin r und s gleichzeitig 0 sind) ist, unterschieden.

Verbindungen der Formel (I) weisen ein basisches Zentrum auf. Sie können daher Säure-additionssalze bilden. Diese werden beispielsweise mit starken anorganischen Säuren, wie Mineralsäuren, z.B. Perchlorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, einer Phosphorsäure oder einer Halogenwasserstoffsäure, mit starken organischen Carbonsäuren, wie gegebenenfalls, z.B. durch Halogen, substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkancarbonsäuren, z.B. Essigsäure, wie gegebenenfalls ungesättigten Dicarbonsäuren, z.B. Oxal-, Malon-, Bernstein-, Malein-, Fumar- oder Phthalsäure, wie Hydroxycarbonsäuren, z.B. Ascorbin-, Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure, oder wie Benzoësäure, oder mit organischen Sulfonsäuren, wie gegebenenfalls, z.B. durch Halogen, substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkan- oder Aryl-sulfonsäuren, z.B. Methan- oder p-Toluolsulfonsäure, gebildet. Ferner können Verbindungen der Formel (I) Salze mit Basen bilden. Geeignete Salze mit Basen sind beispielsweise Metallsalze, wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze, oder Salze mit Ammoniak oder einem organischen Amin, wie Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, einem Mono-, Di- oder Triniederalkylamin, z.B. Ethyl-, Diethyl-, Triethyl- oder Dimethyl-propyl-amin, oder einem Mono-, Di- oder Trihydroxyniederalkylamin, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolamin.

Bevorzugt sind dabei einerseits Salze mit Ameisensäure, Essigsäure und Milchsäure, andererseits die Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calcium-, besonders bevorzugt Natriumsalze. Andererseits ist auch die Verbindung der Formel (I) in freier Form, das heißt worin r 0 ist, bevorzugt.

Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind dadurch gekennzeichnet, daß L Methanol bedeutet; insbesondere worin L Methanol und s 0 ist.

Weiterhin bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind dadurch gekennzeichnet, daß r 0 bedeutet und s 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 5, 6, 7, 8 oder 12; besonders 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 5, 6, 7, 8 oder 12; vor allem 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 5 oder 6; besonders bevorzugt 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 oder 4; ganz besonders 2 ist.

Ein besonders bevorzugter Gegenstand ist eine Verbindung der Formel (I), worin r 0 und s 2 ist (Pymetrozine-Dihydrat) und welche im Pulverröntgendiagramm die in Tabelle 1 aufgeführten Reflexe zeigt.

Tabelle 1: Pulverröntgendiffraktionsdaten von Pymetrozine-Dihydrat

d (Å)	Intensität
12.4	mittel
7.1	schwach
6.8	sehr stark
6.3	schwach
6.2	mittel
5.82	sehr schwach
5.40	mittel
5.14	sehr schwach
4.85	schwach
4.68	sehr schwach
4.52	sehr schwach
4.31	sehr schwach
4.14	schwach
4.08	sehr schwach
3.96	sehr schwach
3.83	sehr schwach
3.71	sehr schwach
3.58	schwach
3.47	sehr stark
3.44	sehr stark
3.25	stark
3.21	schwach
3.09	mittel
3.03	schwach
2.99	schwach
2.90	schwach
2.82	schwach
2.76	schwach
2.57	schwach

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist eine Verbindung der Formel 1, worin r = 1 und s = 0 und L Methanol ist (Pymetrozine-Methanolat) und welche im Pulverröntgendiagramm die folgenden Reflexe zeigt:

Tabelle 2: Pulverröntgendifferenzdaten von Pymetrozine-Methanolat

d (Å)	Intensität
8.4	stark
6.3	sehr schwach
5.96	schwach
5.51	sehr schwach
5.31	sehr schwach
5.18	sehr schwach
4.97	sehr schwach
4.81	sehr schwach
4.55	mittel
4.42	schwach
4.22	schwach
3.94	sehr schwach
3.75	sehr schwach
3.48	stark
3.38	sehr stark
3.25	schwach
3.09	schwach
3.04	schwach
2.98	sehr schwach
2.94	sehr schwach
2.84	sehr schwach
2.81	sehr schwach
2.77	sehr schwach
2.74	sehr schwach
2.71	sehr schwach
2.66	schwach

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft eine neue Modifikation von Pymetrozine (nachfolgend Pymetrozine  $\beta$ -Modifikation genannt) worin r und s 0 sind. Man erhält diese neue Modifikation, indem man eine Probe von Pymetrozine welches bei der Herstellung aus einer wässrig-methanolischen Suspension isoliert wurde, bei 120°C bis 150°C trocknet.

Tabelle 3: Pulverröntgendiffraktionsdaten von Pymetrozine  $\beta$ -Modifikation

d(Å)	Intensität
9.7	mittel
8.4	sehr schwach
5.87	stark
5.57	mittel
5.14	sehr schwach
4.96	schwach
4.86	mittel
4.69	sehr schwach
4.40	mittel
4.29	sehr schwach
4.23	sehr schwach
3.83	schwach
3.73	schwach
3.66	schwach
3.49	stark
3.34	sehr stark
3.28	Schulter
3.06	schwach
2.95	sehr schwach
2.82	mittel
2.65	schwach
2.60	sehr schwach
2.53	sehr schwach
2.48	sehr schwach
2.30	schwach
2.25	sehr schwach
2.20	sehr schwach

2.11	schwach
2.07	schwach
2.00	schwach

Zum Vergleich werden nachfolgend auch die Pulverröntgendiffraktionsdaten der bekannten  $\alpha$ -Modifikation von Pymetrozine angegeben:

Tabelle 4: Pulverröntgendiffraktionsdaten von Pymetrozine  $\alpha$ -Modifikation

d(Å)	Intensität
11.9	schwach
9.7	mittel
7.6	mittel
6.4	sehr schwach
6.1	mittel
5.95	mittel
5.65	mittel
5.26	mittel
4.76	schwach
4.49	schwach
4.43	sehr schwach
4.37	schwach
4.11	stark
3.99	sehr stark
3.81	schwach
3.57	schwach
3.52	schwach
3.48	stark
3.34	sehr stark
3.26	sehr schwach
3.14	stark
3.07	sehr schwach
2.99	mittel
2.90	schwach
2.82	mittel

d(Å)	Intensität
2.80	schwach
2.75	schwach
2.66	sehr schwach
2.61	schwach

Die Messung der Röntgenpulverdiagramme erfolgte mit einem X'Pert-Pulverdiffraktometer (Philips) mit TTK-Kammer (Anton Paar), unter Verwendung von Cu-Strahlung ( $\lambda = 1.54060\text{\AA}$ ). Die Messungen des Dihydrats gemäss Tabelle 1 und der Anhydrate gemäss Tabellen 3 und 4 erfolgten bei Raumtemperatur. Die Messung des Methanolats gemäss Tabelle 2 erfolgte unter Kühlung (5° - 8°C) an einer mit Kaptonfolie verschlossenen Probe.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass getrocknetes, wasser- und lösungsmittelfreies Pymetrozine in der Lage ist, aus der Atmosphäre oder beim Mischen oder Mahlen Wasser oder ein Lösungsmittel reversibel aufzunehmen. Es wurde gefunden, dass wasserhaltiges Pymetrozine bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit von unter etwa 10 % das Wasser vollständig abgibt und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von zwischen 60 % und 70 % wieder etwa 16 bis 17 Gew.% Wasser aufnimmt. Der erwähnte Wassergehalt von 16 bis 17 Gew.% entspricht recht gut einem Dihydrat. Auch pestizide Formulierungen, welche wasser- und lösungsmittelfreies Pymetrozine enthalten, nehmen aus der Atmosphäre beim Stehen bei genügend hohem Dampfdruck meist Wasser oder das entsprechende Lösungsmittel auf. Diese Solvatation, vor allem Wasseraufnahme, von Formulierungen, vor allem von wasserdispergierbaren Pulvern und Granulaten, besonders Granulaten, kann zu Problemen beim Verarbeiten und Lagern der pestiziden Mischungen führen, welche nicht auftreten, wenn Pymetrozine in Form eines definierten Solvates oder in Form der oben erwähnten  $\beta$ -Modifikation entweder in den Produktionsprozess der pestiziden Mischung eingeführt wird oder während des erwähnten Produktionsprozesses in geeigneter Weise erzeugt wird. Beispielsweise müssen solche Formulierungen nicht mehr in luftdichten Behältern aufbewahrt werden und einmal geöffnete Behälter müssen nicht wieder dicht verschlossen werden um die Qualität der Ware zu erhalten.

Zudem ist auch die Herstellung der erfundungsgemässen Formulierungen mit einem relativ hohen Wassergehalt oder bei der Verwendung der  $\beta$ -Modifikation von Pymetrozine einfacher als die Herstellung von im wesentlichen wasserfreien Formulierungen oder bei Verwendung der  $\alpha$ -Modifikation, da die Herstellung im allgemeinen so erfolgt, dass beim Formulierschritt

Wasser beigegeben wird, welches nachträglich wieder entfernt werden muss. Eine vollständige oder nahezu vollständige Entfernung des Wassers hat beträchtliche Nachteile wie etwa die hohen Energieaufwendungen, verlängerte Produktionszeiten, gröserer Apparateaufwand und dgl..

Eine Fertigformulierung von Pymetrozine mit einem Wassergehalt von ca. 10 Gew.% hat unter Normalbedingungen nur eine sehr unbedeutende Tendenz, Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen, während eine Formulierung, deren Wasseranteil bei der Produktion auf weniger als 5 % reduziert worden ist, stark hygroskopisch ist. Längerfristige Lagerung von Formulierungen mit einem Wassergehalt von unter ca. 5 Gew.% erfordern Verpackungen mit absolut dichter Wasserdampfsperre, welche mit entsprechend grossem Aufwand hergestellt werden müssen und bei der Entsorgung grössere Probleme bereiten als die konventionellen nicht absolut wasserdichten Behälter.

Zudem können Gebinde, deren Inhalt nicht auf einmal verbraucht werden kann, im allgemeinen nicht mehr mit der notwendigen Dichtigkeit verschlossen werden. Damit lässt sich eine Wasseraufnahme der wasserfreien Formulierung nicht vermeiden.

Eine Wasseraufnahme der wasserfreien Formulierung führt innerhalb eines Zeitraums von Wochen bis Monaten zu einer signifikanten Qualitätsminderung. Dies bedeutet, dass die behördlichen Vorgaben betreffend Wirkstoffanteil in der Formulierung unter Umständen nicht mehr eingehalten werden. Eine Wasseraufnahme der wasserfreien Formulierung kann also bei der Lagerung beim Produzenten oder Zwischenhändler zu unverkäuflicher Ware führen, ohne dass ein realer Wirkstoffabbau stattfindet.

Spontaneität: Die Qualität eines wasserdispergierbaren Granulats wird in erheblichem Massen durch seine Anwenderfreundlichkeit bestimmt. Entsprechend erwartet der Anwender, dass das Granulat beim Anrühren der Spritzbrühe innerhalb von wenigen Minuten vollständig in seine Primärpartikel zerfällt. Diese als Spontaneität bezeichnete Eigenschaft ist bei Formulierungen von Pymetrozine dann nicht gegeben, wenn eine ursprünglich wasserfreie oder wasserarme Formulierung eingesetzt wird, die beim Lagern wieder Wasser aufgenommen hat. Die erfindungsgemässen Formulierungen zeigen im Gegensatz zu den im wesentlichen wasserfreien Formulierungen nach einer Lagerzeit von 7 Tagen in der entsprechenden Testapparatur einen vollständigen Zerfall der Granulate in die Primärpartikel innerhalb weniger Minuten.

Tabelle 5: Vergleich der Spontaneität nach verschiedenen Zeiten (Test analog CIPAC MT 174); Granulate von Pymetrozine mit einem Wirkstoffgehalt von 50 Gew.%

Zeit	Wasser Gew. %	Spontaneität ohne Lagerung in %		Spontaneität nach 7 Tagen offener Lagerung Raumtemperatur in %		
		0.5 min	1 min	Wasser Gew. %	0.5 min	1 min
Granulat I	5.1	95	98	13.2	25	31
Granulat II	10.3	96	98	13.7	93	98

Bei der Messung der Spontaneität wird zunächst die Brühe durch Schütteln des Mittels in Gegenwart einer definierten Menge Wasser in einem Zylinder hergestellt. Nach 0.5 oder 1 Minuten werden 90% der Brühe abgesaugt und die restliche Menge eingedampft. Der erhaltene Rückstand wird nach dem Trocknen ermittelt und daraus der in der Brühe suspendierte Anteil in % errechnet.

Die Granulate haben, ohne Berücksichtigung des Wassergehaltes, die Zusammensetzung wie im nachfolgenden Beispiel F10 angegeben und werden wie dort angegeben hergestellt.

Weitere Vorteile der erfindungsgemäss beanspruchten Formulierungen sind verbesserte Schwebefähigkeit in der Spritzbrühe und verbesserte Dispergierbarkeit.

Ein gewünschtes Solvat kann vor dem Zusammenbringen der Aktivsubstanz mit den Formulierungshilfstoffen oder als Alternative während des Formulierungsvorganges durch geeignetes in Kontakt bringen mit der gewünschten Menge eines bestimmten Lösungsmittels beziehungsweise mit Wasser hergestellt werden. Es sind also verschiedene Verfahren zur gezielten Herstellung solcher Solvate und von pestiziden Mischungen, welche solche Solvate enthalten, einsetzbar. Wasser- und lösungsmittelfreies Pymetrozine kann etwa in einer Mischapparatur in einer Atmosphäre mit einem definierten Wasser- oder Lösungsmittelgehalt so lange bewegt oder gemahlen werden, bis sich die gewünschte Form ergibt. Oder es kann stark wasser- oder lösungsmittelhaltiges Pymetrozine, das etwa aus einem Produktionsprozess anfällt oder das hergestellt wurde, indem im wesentlichen lösungsmittel- und wasserfreies Pymetrozine gezielt mit einer grösseren Menge an Lösungsmittel oder Wasser versetzt wurde, in einer Trocknungsapparatur auf den gewünschten Gehalt an Solvatationsmittel getrocknet wird. Diese Verfahren zur Herstellung von Solvaten,

insbesondere von Hydraten, von Pymetrozine bilden daher einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Für die Verbindungen der Formel (I) geeignete Formulierungen sind beispielsweise in US-P-4931439 beschrieben. Sie sind alle dadurch gekennzeichnet, dass sie kein Pymetrozine in solvatisierter Form enthalten.

Die Formulierungen, d.h. einen Wirkstoff der Formel (I) und ein oder mehrere feste und/oder flüssige Formulierungshilfsstoffe enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen sind ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung. Sie werden beispielsweise in an sich bekannter Weise hergestellt, etwa durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen des Wirkstoffes der Formel (I) mit den Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmittel oder festen Trägerstoffen. Eine alternative, neue Herstellungsmethode, welche ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung ist, besteht darin, dass man das Solvatationsmittel während des Formulierungsvorganges zugibt, das Solvat also während des Formulierprozesses bildet. Dabei kann in einer wichtigen Variante das Solvatationsmittel im Ueberschuss zugegeben und am Schluss wieder bis auf den gewünschten Wert, zum Beispiel durch Verdampfen, entfernt werden. Dieses Vorgehen kann bei gewissen Mischungen eine bedeutende Erleichterung des Produktionsprozesses bewirken. Entsprechende, nach dieser Methode hergestellte Mittel bilden ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung.

Es können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Beispiele für Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in US-P-4931439 angegeben. Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel (I) nichtionogene, kationen- und/oder anionenaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in US-P-4931439 aufgezählt.

Die erfindungsgemäßen insektiziden und akariziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 1 bis 95 Gew.-% Verbindung der Formel (I), 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, feste oder flüssigen Formulierungshilfsstoffe und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, Tenside. Ebenfalls bevorzugt sind insektizide und akarizide Formulierungen, welche 0,1 bis 94 Gew%, insbesondere 0,1 bis 90 Gew.-% Pymetrozine, 5 bis 30 Gew.-% Solvatationsmittel, 1 bis 94,9, insbesondere 5 bis 90

Gew.-%, feste oder flüssigen Formulierungshilfsstoffe und 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, Tenside enthalten.

Vor allem bevorzugt sind pestizide Formulierungen, vor allem Granulate, welche 3 bis 5 Gew%, oder solche, welche 30 bis 50 Gew% Pymetrozine enthalten. Ebenfalls bevorzugt sind wasserdispergierbare Pulver, welche 25 bis 50 Gew% Pymetrozine enthalten.

Weiterhin bevorzugt sind pestizide Formulierungen, vor allem Granulate, welche 8 bis 40 Gew.%, besonders 8 bis 20 Gew.%, insbesondere 8 bis 14 Gew.% Wasser enthalten.

Ebenfalls bevorzugt sind pestizide Formulierungen, vor allem Granulate, welche 40 bis 60 Gew.% Pymetrozine, besonders 50 Gew.% Pymetrozine enthalten.

Weiterhin bevorzugt sind benetzbare Pulver, welche 6 bis 20 Gew.%, besonders 8 bis 12 Gew. % Wasser und 20 bis 30 Gew. % Pymetrozine, besonders 25 Gew. % Pymetrozine enthalten.

Es muss bei den Angaben der Wassergehalte beachtet werden, dass die Formulierungshilfsstoffe oft selbst einen gewissen Restgehalt an Wasser aufweisen. Deshalb sind die tatsächlich ermittelten Wassergehalte der Formulierungen im allgemeinen etwas höher als es sich rechnerisch aus der Zusammensetzung der Hydrate ergibt. Im allgemeinen sind die gemessenen Prozentgehalte 1 bis 5 Gew. % höher als es sich aus der Berechnung ergibt. Als eine im wesentlichen wasserfreie oder wasserarme Formulierung von Pymetrozine wird vor- und nachstehend eine pestizide Mischung verstanden, die höchstens 6 Gew.% Wasser bezogen auf die gesamte Mischung enthält.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnussöl, Rapsöl oder Sojaöl), Wirkungsverstärker, Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten.

Die Wirkstoffe der Formel (I) werden in der Regel auf die Pflanze oder deren Lebensraum mit Aufwandmengen von 0,001 bis 1,0 kg/ha, vor allem 0,1 bis 0,6 kg/ha. Die für die erwünschte Wirkung erforderliche Dosierung kann durch Versuche ermittelt werden. Sie ist abhängig von der Art der Wirkung, dem Entwicklungsstadium der Kulturpflanze und des

Schädlings sowie von der Applikation (Ort, Zeit, Verfahren) und kann, bedingt durch diese Parameter, innerhalb weiter Bereiche variieren. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Benetzen, Verstreuen oder Gießen werden gleich wie die Art der Mittel, den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Mittel, welche die Verbindungen der Formel (I) enthalten, zeichnen sich durch insektizide Eigenschaften aus, die sie zum Einsatz in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Getreide, Baumwolle, Soja, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Plantagen, Raps, Mais und Reis befähigen. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Pestizide tolerant gemacht worden sind. Schädlinge, vor allem Insekten und Vertreter der Ordnung Akarina, welche mit den erfindungsgemässen Formulierungen bekämpft werden können, sind beispielsweise in US-P-931439 und in US-P-46145 beschrieben.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

#### Formulierungsbeispiele:

% - Angaben beziehen sich auf Gewichtsprozente

<u>Beispiel F1: Emulsions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)
Pymetrozine-Methanolat	2.5 %	4.0 %	0.5 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	5 %	8 %	6 %
Ricinusölpolyethylenglykolether (36 Mol EO)	5 %	-	-
Tributylphenolpolyethylenglykolether (30 Mol EO)	-	4 %	4 %
Milchsäure	80 %	71 %	-
Ameisensäure	-	-	64.5 %
N-Octylpyrrolidon	7.5 %	5 %	20 %

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

<u>Beispiel F2: Lösungen</u>	a)	b)	c)
Pymetrozine-Trihydrat	30 %	20 %	10 %
Ameisensäure	70 %	-	-
Essigsäure	-	80 %	-
Milchsäure	-	-	90 %

Beispiel F3: Lösungen

	a)	b)	c)
Pymetrozine-Methanolat	30 %	20 %	10 %
Ameisensäure	70 %	-	-
Essigsäure	-	80 %	-
Milchsäure	-	-	90 %

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

Beispiel F4: Umhüllungs-Granulate

	a)	b)	c)
Pymetrozine * CH <sub>3</sub> OH	5 %	3 %	2.5 %
Hochdisperse Kieselsäure	6 %	5 %	4 %
Polyethylenglykol 300	5 %	4%	3 %
Calciumcarbonat	84 %	88 %	90.5 %

Der Wirkstoff wird in Polyethylenglykol 300 angeschlämmt, auf den Träger aufgesprührt und die Granulate anschliessend mit der Kieselsäure abgepudert.

Beispiel F5: Stäubemittel

	a)	b)
Pymetrozine-Dihydrat	2 %	5 %
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	5 %
Talkum	97 %	-
Kaolin	-	90 %

Durch inniges Vermischen der Trägerstoffe mit dem Wirkstoff und anschliessendes Mahlen erhält man gebrauchsfertige Stäubemittel.

Beispiel F6: Spritzpulver

	a)	b)	c)
Pymetrozine-Dihydrat	25 %	50 %	75 %
Na-Ligninsulfonat	5 %	-	8 %
Na-Laurylsulfat	3 %	-	-
Na-Diisobutylnaphthalinsulfonat	-	6 %	8 %
Octylphenolpolyethylenglykolether (7-8 Mol EO)	-	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	5 %	10 %	9 %
Kaolin	62 %	27 %	-

Die Wirkstoffe werden mit den Zusatzstoffen vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

Beispiel F7: Sprühgranulat

	a)	b)	c)
Pymetrozine-Dihydrat	30 %	40 %	85 %
Na-Ligninsulfonat	30 %	30 %	12.8 %
Dibutylnaphthalinsulfonsäure-Natrium	5 %	-	2.0 %
Blockpoly-oxalkylat	5 %	7.5 %	-
Polymerer org. Träger	5 %	-	-
Entschäumer	0.1 %	0.2 %	0.2 %
Kaolin	24.9 %	-	-
Talk	-	22.3 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert, granuliert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

Beispiel F8: Suspensions-Konzentrat

Pymetrozine-Dihydrat	40 %
Propylenglykol	5 %
Nonylphenolpolyethylenglykolether (15 Mol EO)	6 %
Tristyrylphenolpolyglykoletherphosphat-Triethanolamin	7 %
Heteropolysaccharid	1 %
1,2-Benzisothiazol-3-on	0,2 %
Silikonöl in Form einer 75 %igen wässrigen Emulsion	0,8 %
Wasser	40 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Beispiel F9: Herstellung eines wasserdispergierbaren Granulats der Verbindung der Formel I):

Folgende Stoffe werden vermischt und anschließend mit einer handelsüblichen Mühle vermahlen:

60 %	Pymetrozine wasserfrei
5 %	Dibutylnaphtalinsulfonsäure-Natrium
10 %	Natriumlignosulfonat
5 %	Natriumsulfat
15 %	polymerer organischer Träger
0,1 %	Perfluoralkylphosphorsäure
4,9 %	Siliciumoxid.

---

Anschließend wird das Gemisch mit 35 - 45 Gew.% Wasser versetzt und granuliert. Nach dem Trocknen auf einem handelsüblichen kontinuierlichen Trockner auf eine Restfeuchte von 8 - 12 % siebt man das erhaltene Granulat auf eine definierte Korngröße. Man erhält Granulate, die die Verbindung der Formel (I) in hydratisierter Form enthalten.

Beispiel F10: Herstellung eines wasserdispergierbaren Granulats der Verbindung der Formel (I)

Folgende Stoffe werden vermischt:

50 %	Pymetrozine wasserfrei
5 %	Dibutylnaphtalinsulfonsäure-Natrium
10 %	Natriumlignosulfonat
5 %	Natriumsulfat
15 %	polymerer organischer Träger
0,1 %	Perfluoralkylphosphorsäure
Rest %	Siliciumoxid.

Anschließend wird das Gemisch mit 50 bis 70 Gew.% Wasser versetzt und granuliert. Nach dem Trocknen auf einem handelsüblichen kontinuierlichen Trockner auf eine Restfeuchte von 8 - 12 % siebt man das erhaltene Granulat auf eine definierte Korngröße. Man erhält Granulate, welche die Verbindung der Formel (I) in hydratisierter Form enthalten.

Herstellungsbeispiele von Solvaten der Formel (I) und von Formulierungen, welche Solvate enthalten:

Beispiel H1: Herstellung der Verbindung der Formel (I), worin r für 0 und s für 2 steht (Dihydrat von Pymetrozine):

Pymetrozine wird in einem geschlossenen Gefäss mit einer kontrollierter Luftfeuchtigkeit von 89% rel. Feuchte über einen Zeitraum von 10 Tagen gelagert. Dann wird das Produkt aus dem Gefäss genommen und an der Laborluft equilibriert. In der Thermowaage zeigt das so erhaltene Produkt zwischen Raumtemperatur und 125°C einen Gewichtsverlust von 13,9%, was zwei Wassermolekülen entspricht (theoretischer Verlust 14,2%).

Im Röntgendiffraktometer findet man unter Verwendung von Cu-Strahlung ( $\lambda = 1,54060\text{\AA}$ ) bei Raumtemperatur das folgende Diagramm in Tabelle 1 wiedergegebene Diagramm.

Beispiel H2: Herstellung der Verbindung der Formel (I), worin r für 0 und s für 2 steht (Dihydrat von Pymetrozine):

In einem Mischer wird unter Kühlung eine definierte Wassermenge (16 % bezogen auf wasserfreies Pymetrozine) gleichmässig auf den Wirkstoff aufgesprüht und das Pulver anschliessend bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur langsam gerührt.

Beispiel H3: Herstellung der Verbindung der Formel (I), worin r für 0 und s für 2 steht (Dihydrat von Pymetrozine):

In einem schnelllaufendem Mischer wird eine definierte Wassermenge gleichmässig auf eine Mischung aus Wirkstoff und Formulierungshilfsstoffen aufgesprüht und das Pulver nach einer Zwischenlagerung zur Endformulierung weiterverarbeitet.

Beispiel H4: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin r für 0 und s für 2 steht (Dihydrat von Pymetrozine):

In einem Rührkessel wird Pymetrozine im Beisein der restlichen Formulierungskomponenten in Wasser angeschlämmt und die Mischung anschliessend im Luftstrom fein versprüht und bis auf eine Restfeuchte von 6 - 15 % getrocknet.

Beispiel H5: 0.5 g Pymetrozine werden in 2,5 g Wasser während 9 Tagen bei 25 °C gerührt; dann wird die Suspension filtriert. Man erhält das Dihydrat, welches in der Thermogravimetrie einen Gewichtsverlust von 12 Gew. % zeigt.

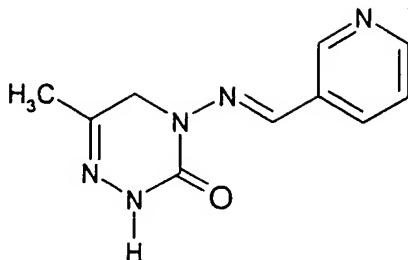
Beispiel H6: Herstellung der Verbindung der Formel (I), worin r für 1, s für 0 und L für Methanol steht (Methanolat von Pymetrozine):

0,488 g wasserfreies Pymetrozine werden bei 0°C in 1,909 g wasserfreies Methanol gegeben und während 7 Tagen bei 0°C gerührt. Die Suspension wird über eine Fritte ohne Vacuum anzulegen filtriert. Eine Probe des Filterkuchens wird sofort im Röntgendiffraktometer gemessen. Man erhält das in Tabelle 2 aufgeführte Diagramm. Eine thermogravimetrische Untersuchung zwischen 0°C und 100°C zeigt einen Gewichtsverlust von 12.4%, was einem Molekül Methanol entspricht (Theorie: 12,8 Gew.%)

---

Patentansprüche:

## 1. Verbindungen der Formel

● L<sub>r</sub> ● [H<sub>2</sub>O]<sub>s</sub> (I),

worin

r und s unabhängig voneinander einen beliebigen Wert zwischen 0,00 und 12,00 bedeuten;  
und

L für Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, t-Butanol,  
Cyclohexanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, Ethylenglycol, Glycerin, Essigsäuremethylester,  
Essigsäureethylester, Milchsäureethylester, Butyrolacton, Ethylencarbonat,  
Propylencarbonat, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Octyl-2-pyrrolidon, N-Decyl-2-pyrrolidon, Aceton, Butanon,  
Methylisobutylketon, Methylpropylketon, Acetophenon, Cyclohexanon, Methylenchlorid,  
Trichlormethan, Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan,  
Methyl-tert.-Butylether, Ethanolamin, Pyridin, Chlorbenzol, Toluol, Xylol oder  
Tetramethylharnstoff steht;

mit der Massgabe, dass r und s nicht gleichzeitig 0 sind,

jeweils in freier Form oder in Salzform, und ihre Tautomeren, jeweils in freier Form oder in  
Salzform.

2. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß L Methanol bedeutet.

3. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß r für 0 und s für 2 steht.

4. Pestizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel (I) und einen oder mehrere Zusatzstoffe enthält.

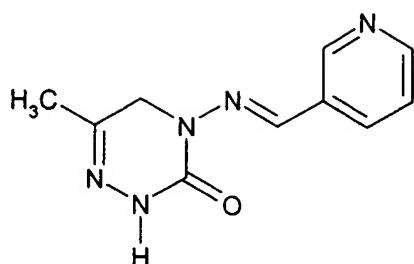
5. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wirkstoff der Formel (I), oder ein diesen Wirkstoff enthaltendes Mittel in einer pestizid wirksamen Menge auf die Schädlinge oder deren Lebensraum appliziert.
6. Verfahren zur Herstellung von pestiziden Mischungen, welche eine Verbindung der Formel (I) enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man die pestizide Mischung, welche die im wesentlichen solvatfreie pestizide wirksame Verbindung der Formel (I) enthält, mit dem Solvationsmittel in Berührung bringt.
7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass man die nicht solvatisierte pestizid aktive Verbindung mit dem Solvationsmittel in Berührung bringt.

---

- 8: Ein pestizides Mittel gemäss Anspruch 4, hergestellt nach dem in Anspruch 6 beschriebenen Verfahren.
7. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 4 zur Bekämpfung von Schädlingen .

Zusammenfassung:

Verbindungen der Formel



● L<sub>r</sub> ● [H<sub>2</sub>O]<sub>s</sub> (I),

worin

r und s unabhängig voneinander einen beliebigen Wert zwischen 0,00 und 12,00 bedeuten; und

L für Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, t-Butanol, Cyclohexanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, Ethylenglycol, Glycerin, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Milchsäureethylester, Butyrolacton, Ethylencarbonat, Propylenkarbonat, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Octyl-2-pyrrolidon, N-Decyl-2-pyrrolidon, Aceton, Butanon, Methylisobutylketon, Methylpropylketon, Acetophenon, Cyclohexanon, Methylenchlorid, Trichlormethan, Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan, Methyl-tert.-Butylether, Ethanolamin, Pyridin, Chlorbenzol, Toluol, Xylool oder Tetramethylharnstoff steht;

mit der Massgabe, dass r und s nicht gleichzeitig 0 sind;

jeweils in freier Form oder in Salzform, und ihrer Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform; ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, ihrer Salze und ihrer Tautomeren; Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen und ihren Tautomeren ausgewählt ist; und ein Verfahren zur Herstellung dieser Solvate und gegebenenfalls ihrer Salze, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und deren Verwendung werden beschrieben.